

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年3月8日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/16027 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01G 23/07
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05794
- (22) 国際出願日: 2000年8月28日 (28.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/243539 1999年8月30日 (30.08.1999) JP
60/153,957 1999年9月15日 (15.09.1999) US
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中

淳 (TANAKA, Jun) [JP/JP]. 鹿山 進 (KAYAMA, Susumu) [JP/JP]; 〒931-8577 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社内 Toyama (JP). 富川 伸一郎 (TOMIKAWA, Shin-ichiro) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

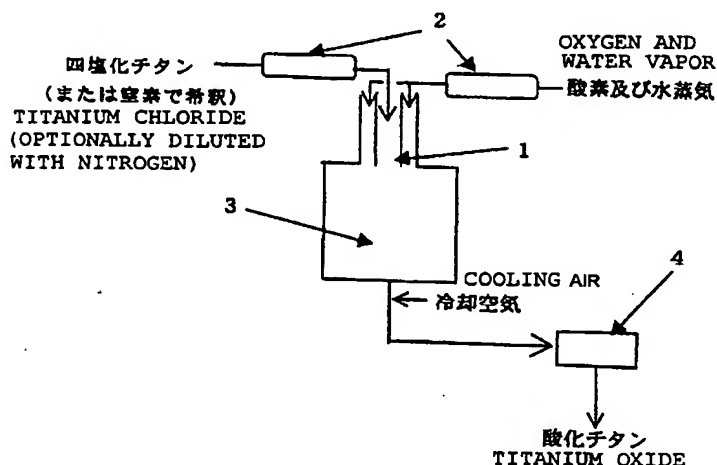
(74) 代理人: 庄司 隆, 外 (SHOJI, Takashi et al.); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町3丁目9番9号 第一瀬野ビル1階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM OXIDE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 酸化チタン微粒子およびその製造方法



(57) Abstract: A method for producing titanium oxide particles wherein titanium tetrachloride is oxidized at a high temperature with an oxidizing gas, characterized in that each of a titanium tetrachloride-containing gas and an oxidizing gas is preheated to a temperature of 500°C or higher, and then fed to a reaction tube for reacting with each other, to thereby yield titanium oxide fine particles having a BET specific surface area of 3 m²/g to 200 m²/g. The finely particulate titanium oxide is a fine powder being reduced in the amount of coagulated particles and exhibits excellent dispersibility.

(57) 要約:

BET比表面積が3 m²/g ~ 200 m²/gの酸化チタン微粒子は、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含むガスおよび酸化性ガスをそれぞれ500°C以上に予熱してから反応管に供給して反応させることにより得られる。この微粒子状酸化チタンは凝集が少ない微粒子であって、分散性に優れる。

WO 01/16027 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

酸化チタン微粒子およびその製造方法

5 関連出願との関係

本出願は合衆国法典第35巻第111条(b)項の規定に従い、1999年9月15日提出の仮出願第60/153,957号の出願日を同第119条(e)項(1)の規定により主張する同第111条(a)項に基づく出願である。

10 技術分野

本発明は、気相法により得られる粒子状、特に微粒子状の酸化チタンおよびその製造方法に関し、さらに詳しくは四塩化チタンを原料とする、凝集粒子が少なく分散性に優れたかかる微粒子状酸化チタンおよびその製造方法に関する。

15 従来技術

微粒子状酸化チタン、特に超微粒子状酸化チタンの工業的応用分野は極めて広く、紫外線遮蔽材やシリコンゴムへの添加剤、光触媒等、用途は多岐に亘っている。「酸化チタン」は日本工業規格(JIS)では「二酸化チタン」と呼称されているが、一般名として「酸化チタン」も使用されている。従って、以下、この

20 簡略な用語を本発明の説明において用いるものとする。

例えば、化粧品や衣料等の分野においては、紫外線を遮蔽するための用途が近年ますます重要になってきており、遮蔽材としては安全性が高いことから超微粒子状の酸化チタンが多用されている。遮蔽には、紫外線の吸収と散乱の2つの機能が必要であるが、超微粒子状の酸化チタンはこの2つの機能を併せ持っている。

25 酸化チタンには約400nm以下の波長の紫外線を吸収して電子を励起させる性質がある。紫外線を吸収した酸化チタン微粒子において発生した電子とホールは粒子表面に到達すると酸素や水と化合して様々なラジカル種を発生させる。ラジカル種には有機物を分解する作用があるので、酸化チタンを化粧品等に用いる場合には一般に酸化チタンの超微粒子に表面処理を施しておく。また、酸化チタ

ンの光励起による光触媒反応を利用するために微粒子状の酸化チタンが使用される。また、紫外線を散乱させる目的で酸化チタンが使用される場合には一次粒子径が約80 nmの超微粒子状の酸化チタンが用いられる。一般に、超微粒子の1次粒子径は、明確にされていないが、通常約0.1 μ m以下の微粒子に対して呼

5 称される。

酸化チタンは、一般に四塩化チタンや硫酸チタニルを原料として親水性溶媒中で加水分解する液相法、または四塩化チタンのような揮発性原料を気化せしめた後、酸素あるいは水蒸気のような酸化性ガスと、ガス状態で高温下にて反応させる気相法を用いて製造される。例えば、特開平1-145307号公報には、揮

10 発性金属化合物及び水蒸気のいずれか一方の流速を5 m/秒以上に設定して球状金属酸化物超微粒子を製造する方法が開示されている。

一般に液相法により製造された二酸化チタンの粉末は、凝集が激しいという欠点がある。従って、酸化チタンを化粧料等に供する場合には酸化チタンを強く解砕したり粉砕する必要がある、粉砕等の処理に由来する磨耗物の混入や、粒度分布の不均一さ、触感の悪さ等の問題を引き起こしていた。

15

また気相法により製造された二酸化チタンの場合でも、従来の気相法では超微粒子状の酸化チタンは得られるものの粒成長した酸化チタン粒子しか得られず、微粒子状の酸化チタンを得るためには、酸化チタンを強く解砕したり粉砕する必要がある、液相法の場合と同様の問題点を有していた。

20

発明の開示

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、凝集が極めて少ない、微粒子状、とりわけ超微粒子状であって、極めて分散性に優れた酸化チタン提供することにある。

25 本発明の他の目的はかかる微粒子状酸化チタンの製造方法を提供することである。

本発明者らは、上記問題点について鋭意研究した結果、気相法において原料ガス及び酸化性ガスをそれぞれ予熱することによって、極めて分散性に優れた酸化チタンの微粒子を得ることに成功した。

即ち本発明の酸化チタンの製造方法は、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ500℃以上に予熱してから反応管に供給して反応させて、BET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の微粒子状酸化チタン、
5 特にBET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、更にBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の微粒子状酸化チタンを製造することを特徴とする。

ここで、予熱された四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスは、それぞれ流速10m/秒以上で反応管に供給することができる。

また、予熱された四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスを反応管に供給し、反応管内の温度が600℃を越える高温条件で3秒以下、好ましくは1秒以下、さらに好ましくは0.5秒以下の時間、滞留させて反応させることができる。

本発明の微粒子状酸化チタンの製造方法は、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ500℃以上に予熱し、予熱された四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスをそれぞれ流速10m/秒以上で反応管に供給し、反応管内の平均流速が5m/秒以上、反応管内の温度が600℃を越える高温条件で3秒以下、好ましくは1秒以下、さらに好ましくは0.5秒以下の時間、滞留させて反応させることを特徴とする。

上記各製造方法は、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ500℃以上に予熱した後、予熱された四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスが反応管内に供給されて反応管内で乱気流を生じることが好ましい。

また、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスは同軸平行流ノズルにより反応管内へ供給され、かつ該同軸平行流ノズルの内管の内径は50mm以下であることができる。

また、四塩化チタンを含有するガスは四塩化チタンを10%～100%含有することができる。

また、四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスを予熱する温度は800℃以上であることができる。

本発明の微粒子状酸化チタンは、BET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の微粒子であり、特にBET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、更にBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の超微粒子であり、かつ90%累積重量粒度分布径D₉₀が $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

- 5 本発明の微粒子状酸化チタンは、BET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、更に $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ下記ロジン・ラムラー式による分布定数nが1.7以上であることを特徴とする。

$$R = 100 \exp(-bD^n)$$

(式中、Dは粒径を表し、bは定数である。)

- 10 本発明の微粒子状酸化チタンは、上記いずれかに記載の製造方法を用いて製造されることを特徴とする。

また、本発明の微粒子状酸化チタン組成物は、上記の酸化チタンの少なくとも一種を含むことを特徴とする。

- 15 本発明の上述および他の目的、効果、特徴および利点は添付図面を参照した以下の説明から明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

図1は同軸平行流ノズルを備えた反応管の概略模式図である。

図2は実施例2において得られた酸化チタンのTEM写真である。

20

発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明の超微粒子酸化チタンは、四塩化チタンを含有するガスを原料とする気相法において、酸素もしくは水蒸気またはこれらを含有する混合気体（以下「酸化性ガス」という）を用いて高温酸化することにより製造される。ただし、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスは反応管に導入する前に、それぞれ 500°C 以上に予熱しておくことが必要である。

本発明においては、四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスのそれぞれを反応管に $10\text{ m}/\text{秒}$ 以上の流速、好ましくは $30\text{ m}/\text{秒}$ 以上の流速で導入することが望ましく、また、反応管内において高温条件下でガスが滞留し反応する

時間（以下「高温滞留時間」ということもある）が3秒以内、好ましくは1秒以内、さらに好ましくは0.5秒以内となるようにこれらのガスを反応させることが好ましい。このようにして製造すると、極めて分散性に優れた、BET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の微粒子状酸化チタン、特にBET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、更にBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の超微粒子状酸化チタンが得られる。気相法によりこれまで製造された酸化チタンは、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であった。

本発明においては分散性の指標として、レーザー回折式粒度分布測定法にて測定した粒度分布を採用する。粒度分布の測定手順について以下に説明する。

- 10 酸化チタン0.05gに純水50ml及び10%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液 $100\mu\text{l}$ を加えたスラリーに、3分間超音波照射（46KHz、65W）する。このスラリーをレーザー回折式粒度分布測定装置（（株）島津製作所 SALD-2000J）にかけて、粒度分布を測定する。このようにして測定された粒度分布における90%累積重量粒度分布径D90の値が小さければ、親水性溶媒
- 15 に対して良好な分散性を示していると判断される。

本発明の微粒子状酸化チタンは粒度の均一性に優れている。本発明において粒度の均一性については、ロジン・ラムラー（Rosin-Rammler）式を用い、その分布定数（n）で規定する。以下に、ロジン・ラムラー式について簡単に説明するが、その詳細についてはセラミック工学ハンドブック（（社）日本セラミック協会編 第1版）第596～598頁に記載されている。

ロジン・ラムラー式は下記式（1）で表される。

$$R = 100 \exp(-bD^n) \quad (1)$$

ただし式中、Dは粒径を表し、bは定数であり、RはD（粒径）より大きな粒子の数の全粒子数に対する百分率であり、nは分布定数である。

- 25 ここで、 $b = 1/De^n$ とおくと、（1）式は

$$R = 100 \exp\{-(D/De)^n\} \quad (2)$$

のように書き換えられる。ただし、Deは粒度特性数、nは分布定数と呼ばれる定数である。（1）式における定数bは粒度特性数De、すなわちふるい上（ober particle diameter）36.8%（ $R = 1/e = 0.3$

68) に対する粒子径と分布定数 n とから上式 ($b = 1/D e^n$) によって導かれる定数である。

(1) 式または (2) 式から下記式 (3) が得られる。

$$\log \{ \log (100/R) \} = n \log D + C \quad (3)$$

- 5 ただし、式中、 C は定数を表す。上記式 (3) から、 x 軸に $\log D$ 、 y 軸に $\log \{ \log (100/R) \}$ の目盛をつけたロジック・ラムラー (RR) 線図にそれらの関係をプロットするとほぼ直線となる。その直線の勾配 (n) は粒度の均一性の度合いを表し、 n の数値が大きいほど粒度の均一性に優れていると判断される。

- 10 本発明の微粒子状酸化チタンは、90% 累積重量粒度分布径 D_{90} が $2.2 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、ロジック・ラムラー式による分布定数 n が 1.7 以上であることが好ましい。

本発明の微粒子状酸化チタンは、各種組成物の顔料又は光触媒効果を利用した粒子成分として含まれ、具体的には、化粧料、衣料、紫外線遮蔽材又はシリコーン

- 15 ンゴム等の各種製品の添加剤に利用できる。

次に酸化チタンの製造方法について説明する。

気相法による一般的な酸化チタンの製造方法は公知であり、四塩化チタンを酸素又は水蒸気のような酸化性ガスを用いて、約 $1,000^\circ\text{C}$ の反応条件下で酸化させると微粒子状酸化チタンが得られる。

- 20 気相法における粒子の成長機構には大別して 2 種類あり、一つは、CVD (化学的気相成長) であり、もう一つは粒子の衝突 (合体) や焼結による成長である。本発明の目的とするような超微粒子状の酸化チタンを得るためには、いずれの成長時間も短くしなければならない。すなわち、前者の成長においては、予熱温度を高めておいて化学的反応性 (反応速度) を高めること等により成長を抑えること
25 ができる。後者の成長においては、CVD が完結した後速やかに冷却、希釈等を行い、高温滞留時間を極力小さくすることにより、焼結等による成長を抑えることができる。

本発明においては、四塩化チタンを含有するガスを酸化性ガスで高温酸化することによって酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガ

スおよび酸化性ガスをそれぞれ500℃以上に予熱しておくことによって、CVDの成長を抑えることができ、BET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化チタン微粒子が得られることを見出した。

- 5 また、本発明の酸化チタン微粒子は不定形または非球状粒子からなり、従来技術で示した特開平1-145307号公報に開示されたような球状の粒子とは異なる(実施例2において得られる酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真を参照)。

- 原料となる四塩化チタンを含有するガスは、該ガス中の四塩化チタン濃度が10容量%~100容量%であることが好ましく、さらに好ましくは20容量%~100容量%である。四塩化チタン濃度が10容量%以上のガスを原料として用
10 いると、均一核の発生が多くなり、または反応性が高くなるので、CVD支配による成長した粒子が形成されにくくなり、粒度分布の狭い粒子が得られる。

また、四塩化チタンを含有するガス中の四塩化チタンを希釈するガスは四塩化チタンと反応せず、かつ酸化されないものを選択すべきである。具体的には、好ましい希釈ガスとして、窒素、アルゴン等が挙げられる。

- 15 四塩化チタンを含有するガスと酸化性ガスの予熱温度は同一温度でも異なる温度でもよいが、各々500℃以上であることが必要であり、好ましくは800℃以上である。ただし、各々のガスの予熱温度差は小さいほど良いが、目的とする粒子サイズにより、予熱温度差は300℃を越えない範囲で選択すればよい。予熱温度が500℃より低いと、均一核の発生が少なく、かつ反応性が低いため、
20 得られる粒子状酸化チタンの粒度分布はブロードになってしまう。一方、上記予熱温度は下記の反応温度以下であれば十分である。

- 四塩化チタンを含有するガスと酸化性ガスを反応管に導入する際の流速は10 m/秒以上であることが好ましい。流速を大きくすることによって、両者のガスの混合が促進されるからである。反応管へのガスの導入温度が500℃以上であれば、混合と同時に反応は完結するので均一核の発生が増進され、かつ、CVD
25 支配による成長した粒子が形成されるゾーンを短くすることができる。

本発明においては、反応管に導入されたガスが十分に混合されるように、原料ガスが反応管へ導入されることが好ましい。ガスが十分に混合されれば、反応管内におけるガスの流体状態については特に制限はないが、好ましくは、例えば、

乱流が生じる流体状態である。また、渦巻き流が存在していてもよい。上述の予熱温度差があると反応管に導入されるガスの乱流または渦巻き流が生じることがあり、好都合である。

5 なお、原料ガスを反応管に導入する導入ノズルとしては、同軸平行流、斜交流、十字流等を与えるノズルが採用されるが、これらに限定されない。一般に同軸平行流ノズルは、斜交流や十字流を与えるノズルに比べて混合の程度はある程度劣るが、構造が簡単なので設計上好ましく用いられる。

10 例えば、同軸平行流ノズルの場合は、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入する。ただし、内管径は50 mm以下であることが、ガスの混合の観点から好ましい。

15 本発明においては、反応管内に導入されたガスの反応管内における流速はガスの混合を完全に行うためには大きいことが好ましく、特に、平均流速で5 m/秒以上であることが好ましい。反応管内のガスの流速が5 m/秒以上であれば、反応管内における混合を十分に行うことができ、CVD支配による成長した粒子の発生が少なく、粒度分布のブロードな粒子が生成されることがない。

20 反応管内におけるこの反応は発熱反応であり、反応温度は製造された超微粒子酸化チタンの焼結温度より高温である。反応装置からの放熱はあるものの、反応後、急冷しないかぎり製造された酸化チタンの微粒子は焼結が進行し、成長した粒子になってしまう。本発明においては、反応管内の600℃を越える高温滞留時間は3秒以下、好ましくは1秒以下、特に好ましくは0.5秒以下とし、その後急冷することが好ましい。

反応後の粒子を急冷させる手段としては、反応後の混合物に多量の冷却空気や窒素等のガスを導入したり、水を噴霧したりすること等が採用される。

25 図1に本発明の酸化チタンの製造に用いられる、同軸平行流ノズルを備えた反応管の概略模式図を示す。四塩化チタンを含有するガスは予熱器2で所定温度まで予熱されて、同軸平行流ノズル部1の内管から反応管3へ導入される。酸化性ガスは予熱器2で所定温度まで予熱されて、同軸平行流ノズル部1の外管から反応管3へ導入される。なお、本発明においては各々の予熱器2の温度は同じであっても異なってもよい。反応管内3に導入されたガスは混合されて反応した

後、冷却ガスで急冷され、その後、バグフィルター4に送られて微粒子状酸化チタンが捕集される。

実施例

- 5 以下、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

<実施例1>

濃度100%のガス状四塩化チタン11.8Nm³/時間(Nは標準状態、すなわち0℃, 760mmHg、を意味する。以下同じ)を含有するガスを1, 0
10 00℃に、8Nm³/時間の酸素および20Nm³/時間の水蒸気の混合ガスを1, 000℃にそれぞれ予熱して、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速49m/秒、60m/秒で反応管に導入した。ただし、反応は図1に示すような反応管を用い、同軸平行流ノズルの内管径は20mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

- 15 反応管の内径は100mmであり、反応温度1, 320℃における管内流速は計算値で10m/秒であった。反応管内の高温滞留時間が0.3秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて製造された微粒子状粉末を捕集した。

- 得られた酸化チタン微粒子は、BET比表面積が14m²/gの微粒子であつた。また、得られた酸化チタン微粒子についてレーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径D₉₀は、0.8μmであり、ロジン・ラムラー式におけるn値は2.8であった。なお、n値はレーザー回折において得られた3点データ、D₁₀、D₅₀、D₉₀をそれぞれRR(ロジン・ラムラー)線図においてR=90%、50%、10%としてプロットし、そ
25 れら3点の近似直線から求めた。

<実施例2>

ガス状四塩化チタン8.3Nm³/時間と窒素6Nm³/時間とを混合してなる四塩化チタンを含有するガスを800℃に、酸素4Nm³/時間と水蒸気15Nm³/時間とを混合してなる酸化性ガスを900℃にそれぞれ予熱し、同軸平行

流ノズルを用いて、それぞれ流速50 m/秒、38 m/秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は20 mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

5 反応管の内径は100 mmであり、反応温度1,200℃における管内流速は計算値で8 m/秒であった。反応管内の高温滞留時間が0.2秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて微粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン微粒子は、BET比表面積が78 m²/gの微粒子であった。また、得られた酸化チタン微粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径D₉₀は1.4 μm
10 であり、実施例1と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるn値は2.1であった。

また、得られた酸化チタン微粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)で調べたところ、図2のTEM写真に示すような非球状または不定形の形状の粒子が観測され
15 た。

<実施例3>

ガス状四塩化チタン4.7 Nm³/時間と窒素16 Nm³/時間とを混合してなる四塩化チタンを含有するガスを1,100℃に、空気20 Nm³/時間と水蒸気25 Nm³/時間とを混合してなる酸化性ガスを1,000℃にそれぞれ予熱
20 し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速92 m/秒、97 m/秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は20 mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は100 mmであり、反応温度1,250℃における管内流速は計算値で13 m/秒であった。反応管内における高温滞留時間が0.2秒となる
25 ように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて微粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン微粒子は、BET比表面積が115 m²/gの微粒子であった。また、得られた酸化チタン微粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径D₉₀は2.1 μ

mであり、実施例1と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるn値は1.8であった。

<比較例1>

濃度100%のガス状四塩化チタン11.8Nm³/時間を400℃に、酸素
5 8Nm³/時間と水蒸気20Nm³/時間とを混合してなる酸化性ガスを850℃にそれぞれ予熱し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速26m/秒、40m/秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は20mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は100mmであり、反応温度680℃における管内流速は計算
10 値で5.6m/秒であった。反応管内における高温滞留時間が0.3秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン粒子は、BET比表面積が8m²/gの粒子であった。また、得られた酸化チタン粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測
15 定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径D₉₀は11μmであり、実施例1と同様にして求めたロジン・ラムラー式におけるn値は1.1であった。

この値は、実施例1と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

<比較例2>

濃度100%のガス状四塩化チタン11.8Nm³/時間を1,000℃に、
20 酸素8Nm³/時間と水蒸気20Nm³/時間とを混合してなる酸化性ガスを1,000℃にそれぞれ予熱し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速5.4m/秒、23m/秒で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は60mmとし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は100mmであり、反応温度1,320℃における管内流速は
25 計算値で10m/秒であった。反応管内における高温滞留時間が0.3秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン粒子は、BET比表面積が8m²/gの粒子であった。ま

た、得られた酸化チタン粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径 D_{90} は $2.3\mu\text{m}$ であり、実施例1と同様にして求めたロジン・ラムラー式における n 値は1.6であった。

この値は、実施例1と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

<比較例3>

濃度100%のガス状四塩化チタン $11.8\text{Nm}^3/\text{時間}$ を $1,000^\circ\text{C}$ に、酸素 $8\text{Nm}^3/\text{時間}$ と水蒸気 $20\text{Nm}^3/\text{時間}$ とを混合してなる酸化性ガスを $1,000^\circ\text{C}$ にそれぞれ予熱し、同軸平行流ノズルを用いて、それぞれ流速 $49\text{m}/\text{秒}$ 、 $32\text{m}/\text{秒}$ で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は 20mm とし、内管には四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は 100mm であり、反応温度 $1,320^\circ\text{C}$ における管内流速は計算値で $14\text{m}/\text{秒}$ であった。反応管内における高温滞留時間が2秒となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

得られた酸化チタン粒子は、BET比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ の粒子であった。また、得られた酸化チタン粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径 D_{90} は $1.8\mu\text{m}$ であり、実施例1と同様にして求めたロジン・ラムラー式における n 値は2.0であった。

この値は、実施例1と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

<比較例4>

濃度100%のガス状四塩化チタン $11.8\text{Nm}^3/\text{時間}$ を $1,000^\circ\text{C}$ に、酸素 $8\text{Nm}^3/\text{時間}$ と水蒸気 $20\text{Nm}^3/\text{時間}$ とを混合してなる酸化性ガスを $1,000^\circ\text{C}$ にそれぞれ予熱し、同軸平行ノズルを用いて、それぞれ流速 $49\text{m}/\text{秒}$ 、 $60\text{m}/\text{秒}$ で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は 20mm とし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

反応管の内径は 250mm であり、反応温度 $1,320^\circ\text{C}$ における管内流速は計算値で $1.6\text{m}/\text{秒}$ であった。反応管内における高温滞留時間が0.3秒以下

となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

- 得られた酸化チタン粒子は、BET比表面積が $9 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒子であった。また、得られた酸化チタンについて、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径 D_{90} は $4.2 \mu\text{m}$ であり、実施例1と同様にして求めたロジン・ラムラー式における n 値は1.4であった。

この値は、実施例1と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

<比較例5>

- 濃度100%のガス状四塩化チタン $11.8 \text{ Nm}^3/\text{時間}$ を 400°C に、酸素 $8 \text{ Nm}^3/\text{時間}$ と水蒸気 $20 \text{ Nm}^3/\text{時間}$ とを混合してなる酸化性ガスを 500°C にそれぞれ予熱し、同軸平行ノズルを用いて、それぞれ流速 46 m/秒 、 40 m/秒 で反応管に導入した。ただし、同軸平行流ノズルの内管径は 15 mm とし、内管に四塩化チタンを含有するガスを導入した。

- 反応管の内径は 100 mm であり、反応温度 550°C における管内流速は計算値で 5.3 m/秒 であった。反応管内における高温滞留時間が0.3秒以下となるように、反応後冷却空気を反応管に導入し、その後、テフロン製バグフィルターを用いて粒子粉末を捕集した。

- 得られた酸化チタン粒子は、BET比表面積が $7 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒子であった。また、得られた酸化チタン粒子について、レーザー回折式粒度分布測定法により測定した粒度分布における90%累積重量粒度分布径 D_{90} は $15 \mu\text{m}$ であり、実施例1と同様にして求めたロジン・ラムラー式における n 値は0.9であった。

この値は、実施例1と比較すると一次、二次粒子径ともに大きく、かつ粒度分布がブロードになっている。

25

産業上の利用可能性

以上、詳しく説明したように、本発明によれば、四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する気相法において、四塩化チタンを含有するガスおよび酸化性ガスをそれぞれ 500°C 以上に予熱してから反応管に

供給して反応させることで、微粒子状で分散性に優れる、BET比表面積が3～200m²/gの微粒子状酸化チタン、特にBET比表面積が5～200m²/g、更にBET比表面積が10～200m²/gの超微粒子状酸化チタンを得ることができた。

- 5 さらに、本発明の微粒子状酸化チタンは粒度分布がシャープで、親水性溶媒に対する分散性が優れるので、解砕工程等が不要もしくは極めて軽微な設備で済み、工業的に非常に大きな実用的価値を有するものである。

- 10 本発明はその本質的特徴から逸脱することなく他の特定の実施態様で実施することもできる。従って、本実施形態はすべての点において例示的であり、限定的でなく、本発明の範囲は上述の説明よりもむしろ添付の請求の範囲により示されるものであり、従って請求の範囲の均等の範囲内に入る全ての変更はすべて本発明に包含されるものである。

請求の範囲

1. 四塩化チタンを酸化性ガスで高温酸化することにより酸化チタンを製造する
気相法において、四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ50
5 0℃以上に予熱してから反応管に供給して反応させて、BET比表面積 $3\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $200\text{ m}^2/\text{g}$ を有する酸化チタン微粒子を製造することを特徴とする酸化チタンの製造方法。
2. 反応が、それぞれ500℃以上に予熱された四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスをそれぞれ流速 $10\text{ m}/\text{秒}$ 以上で反応管に供給することにより行わ
10 れることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化チタンの製造方法。
3. 前記反応管内に、該反応管内の温度が600℃を越える高温度条件で3秒以下の時間、前記四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスを滞留させて反応させることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の酸化チタンの製造方法。
4. 前記反応管内におけるガスの平均流速が $5\text{ m}/\text{秒}$ 以上であることを特徴とす
15 る請求の範囲第3項に記載の酸化チタンの製造方法。
5. 予熱された四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスが、反応管内に供給されて乱気流を生じることを特徴とする請求の範囲1～4項のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。
6. 前記四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスが、同軸平行流ノズルによ
20 り反応管内に供給され、かつ該同軸平行流ノズルの内管の内径が 50 mm 以下であることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。
7. 前記四塩化チタンを含有するガスが、四塩化チタンを10～100%含有することを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の酸化チタンの製造
25 方法。
8. 前記四塩化チタンを含有するガス及び酸化性ガスを予熱する各々の温度が800℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の酸化チタンの製造方法。
9. BET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ90%累積重量粒

度分布径 D_{90} が $2.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする酸化チタン。

10. BET比表面積が $3\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつ下記ロジン・ラムラー式による分布定数 n が 1.7 以上であることを特徴とする酸化チタン。

$$5 \quad R = 100 \exp(-bD^n)$$

(式中、 D は粒径を表し、 b は定数である。)

11. 請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする酸化チタン。

12. 請求の範囲第9～11項の酸化チタンから選ばれる少なくとも1つの酸化チタンを含むことを特徴とする酸化チタン組成物。

図 1

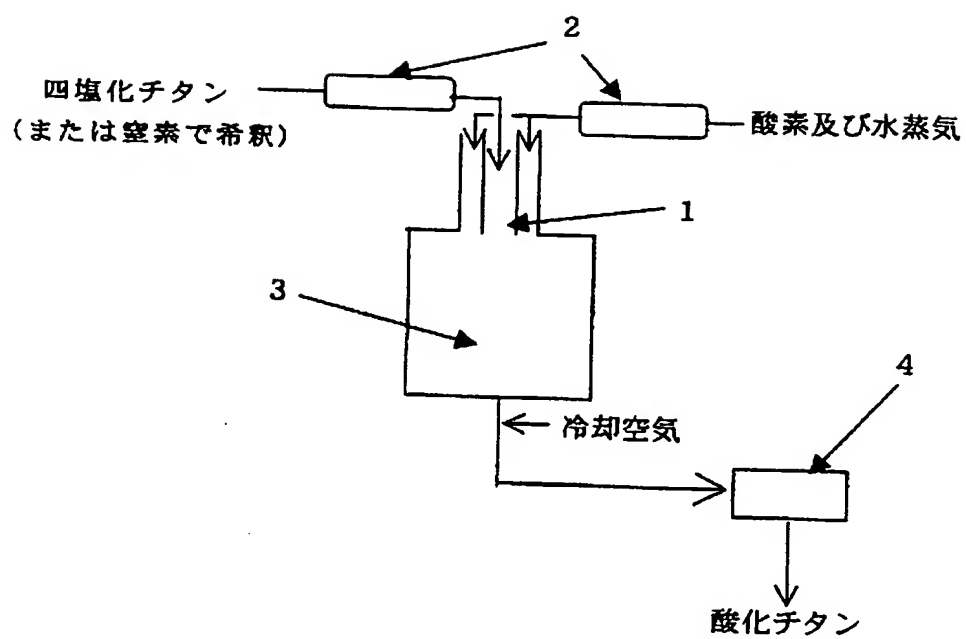
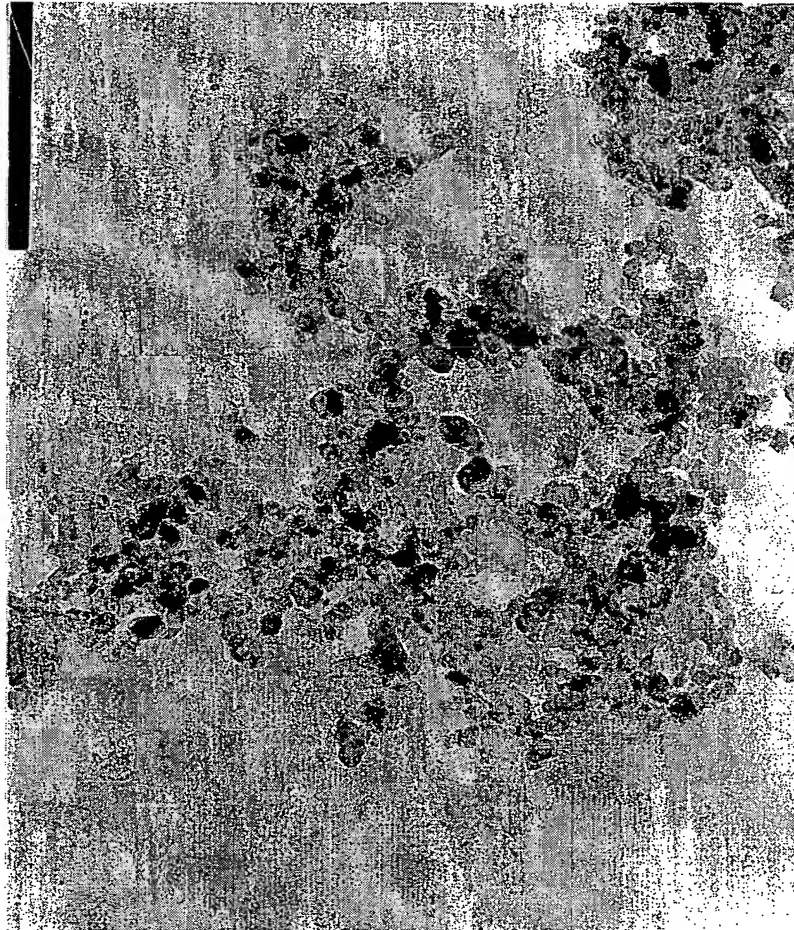


図 2



50 nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01G23/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01G23/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-251021, A (Showa Denko K.K.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims; Par. No. [0009]; working example (Family: none)	1-10
X	US, 5508015, A (E. I. du Pont de Nemours and Company), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims; Column 2, lines 3 to 6; working example & JP, 9-511986, A (E. I. du Pont de Nemours and Company), 02 December, 1997 (02.12.97), Claims; page 4, lines 20 to 26; working example & WO, 9602464, A & EP, 771309, A & DE, 69514230, E	1, 7, 9-12
A	JP, 10-130022, A (E. I. du Pont de Nemours and Company), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims, working example & EP, 826634, A & US, 5759511, A & AU, 9735257, A	1-10
A	JP, 6-340423, A (Tokuyama Corp.), 13 December, 1994 (13.12.94), claims; working example (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2000 (23.10.00)

Date of mailing of the international search report
31 October, 2000 (31.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C01G23/07			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C01G23/07			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP, 10-251021, A (昭和電工株式会社) 22. 9月. 1998 (22. 09. 98) 特許請求の範囲, 【0009】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10	
X	US, 5508015, A (E. I. du Pont de Nemours and Company) 16. 4月. 1996 (16. 04. 96) 特許請求の範囲, 第2欄第3-6行, 実施例 & JP, 9-511986, A (イー・アイ・デュ・ポン・ド・ヌー・ール・アント・カンパニー) 2. 12月. 1997 (02. 12. 97) 特許請求の範囲, 第4頁第20-26行, 実施例 & WO9602464, A&EP, 771309, A&DE, 69514230, E	1, 7, 9-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 23. 10. 00		国際調査報告の発送日 31.10.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-130022, A (イー・アイ・ティ・ホ・ン・ト・ウ・ヌール・アント・カンパニー) 19. 5月. 1998 (19. 05. 98) 特許請求の範囲, 実施例&EP, 826634, A&US, 5759511, A &AU, 9735257, A	1-10
A	JP, 6-340423, A (株式会社トクヤマ) 13. 12月. 1994 (13. 12. 94) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-10